

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-121336

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl. D01F 9/14
H01G 9/058
H01M 4/58
// C01B 31/12

(21)Application number : 08-285911

(71)Applicant : PETOCA:KK

(22)Date of filing : 09.10.1996

(72)Inventor : NISHIMURA KASUKE

(54) MESOPHASE PITCH-BASED ACTIVATED CARBON FIBER, ITS PRODUCTION AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject carbon fiber suitable for an organic solvent-based electric double layer capacitor, in which an electric double layer capacitor made by using the carbon fiber demonstrates higher service capacity than the conventional electric double layer capacitor.

SOLUTION: This is a mesophase pitch-based activated carbon fiber having a BET specific surface area of 500m²/g or more. The carbon fiber is obtained by homogeneously mixing a mesophase pitch-based thermoset fiber or a mesophase pitch-based carbon fiber with an alkali metal compound in an amount of 0.5–5 times by weight, in which the carbon fiber is mildly carbonized at a temperature not higher than 800°C after thermosetting, and subsequently treating it by heating at a temperature of 550–900°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3611412

[Date of registration] 29.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121336

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl.⁶
D 0 1 F 9/14
H 0 1 G 9/058
H 0 1 M 4/58
// C 0 1 B 31/12

識別記号
5 1 2

F I
D 0 1 F 9/14
H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/00

5 1 2

3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-285911

(22)出願日 平成8年(1996)10月9日

(71)出願人 000137030

株式会社ペトカ

東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72)発明者 西村 嘉介

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
社ペトカ内

(74)代理人 弁理士 伊藤 積 (外1名)

(54)【発明の名称】 メソフェーズピッチ系活性炭素繊維、その製法及びそれを用いた電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【解決手段】 ① BET比表面積が500m²/g以上であるメソフェーズピッチ系活性炭素繊維。② メソフェーズピッチ系不融化繊維或いは不融化後に800℃以下の温度で軽度炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維と重量比で0.5倍~5倍のアルカリ金属化合物とを均一混合した後、550℃~900℃の温度で加熱処理する。③記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法。④記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を電極に用いる電気二重層キャパシタ。

【効果】 有機溶媒系の電気二重層キャパシタに好適で、これを用いた電気二重層キャパシタは既存のものと比較して高放電容量を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 B E T比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするメソフェーズピッチ系活性炭素繊維。

【請求項2】 メソフェーズピッチ系不融化繊維或いは不融化後に 800°C 以下の温度で軽度炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維と重量比で0.5倍以上5倍以下のアルカリ金属化合物とを均一混合した後、 550°C 以上 900°C 以下の温度で加熱処理することを特徴とする、請求項1記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を電極に用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なメソフェーズピッチ系活性炭素繊維、その製法及びそれを用いた高い放電容量を持つ電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの新しい電子機器が次々に出現し、これら商品の小型軽量化、携帯化などの開発競争から、そこに内蔵されるI Cメモリやマイコンなども小型高性能化が進んでいる。ところが、このようなI Cメモリなどの素子やマイコンは、電力瞬断に対して電子機器のメモリ消却や機能停止など誤動作する恐れがある。実際、コンピューター機器は、適切な対策を講じなければ $10\sim20\%$ のわずかな電圧低下であっても、 $0.003\sim0.02$ 秒続くだけで停止やメモリー喪失などが起こり、電子機器の機能が麻痺してしまう。

【0003】この対策として、N i - C d電池やアルミニウム電解コンデンサがバックアップ電源に用いられてきた。しかし、これらの電源は使用温度範囲、充放電のサイクル回数、容量、急速充放電性およびコストなどの点で充分なものではなかった。この市場ニーズに応え開発されたものが電気二重層キャパシタである。当初は活性炭が電極材として用いられてきたが、最近、より高比表面積を有する活性炭素繊維を用いた電気二重層キャパシタが注目されるようになってきている。

【0004】さらに、従来の小電力分野から電気自動車用バッテリーの補助電源等の大容量分野への応用が考えられ、一部、減速時の回生運動エネルギーをキャパシタに充電し、加速時に逆に放電してエンジンの出力の補助をさせるという目的でキャパシタを搭載した乗用車が参考出品の段階に来ている。電気二重層の研究の歴史は古く1879年のH e l m h o l t zに遡ることができる。一般に異なる二層が接触すると、界面に正、負の電荷が短距離を隔てて配列する。この界面にできた電荷分

布を電気二重層と呼ぶ。

【0005】電気二重層キャパシタはこの電気二重層に電圧を加えて電荷を蓄積するものである。しかし、実用化には長時間を要し、ようやく1980年代の初めになって、この原理を用いたファラッド単位の大容量コンデンサーの出現をみた。電気二重層キャパシタとは、活性炭表面と電解液との間に形成される電気二重層を利用した大容量のコンデンサーである。電気二重層キャパシタは充放電に通常の二次電池の様な化学反応を伴わない。このために、二次電池と比較し内部抵抗が格段に低く大電流放電が可能である。さらに、充放電回数の制限が無いという特徴も有している。

【0006】しかし、電気二重層キャパシタの最大の問題点は二次電池に比べてエネルギー密度が低いという点であって、この点を改良すべく現在各種の検討がなされている。電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネート等の有機系極性溶媒に過塩素酸リチウム等の電解質を溶解させた有機系電解液を使用するものと、硫酸水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液のような水溶液系電解液を使用するものの大きく分けて2種類が存在する。

【0007】水溶液系電解液を使用した場合にはキャパシタの容量は有機溶媒系電解液を使用した場合の約1.3倍から2倍に上げることが出来、さらに内部抵抗を $1/5$ から $1/10$ に下げることが出来る。水溶液系電解液を使用した場合に内部抵抗を下げることが出来る理由は、水溶液系電解液の電気抵抗が低いことに起因しているが、水溶液系の電解液を使用する場合には、電圧を1V余りまでにしか上げることが出来ないために体積当たりの蓄電エネルギー量は少ないという短所も併せ持っている。

【0008】一方、有機系溶媒の電解液を使用した場合には、電気二重層キャパシタの電圧を最高3V以上まで上げることが出来るためにキャパシタの体積当たりの蓄電エネルギー量(蓄電エネルギー量 = $1/2CV^2$ で与えられる。C:キャパシタ容量、V:電圧)を上げることが出来るため、容積当たりのエネルギーの高密度化という観点からは、有機溶媒系の方が有利である。これらの電気二重層キャパシタの電極材料としては、比表面積の大きな活性炭や活性炭素繊維が最適と考えられ、各方面で炭素材料の最適化の研究が盛んである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、電気二重層キャパシタに使用する活性炭の単位重量当たりの容量は、活性炭の比表面積に比例する。活性炭の単位重量当たりのキャパシタ容量を上げるためにには比表面積の高い活性炭を使用する必要がある。一方、活性炭の比表面積を上げた場合には、活性炭のコストが上がるばかりか、活性炭そのものの密度が低下するため、相対的に電極材の密度が低下し電気二重層キャパシタとしての容積当たりのエネルギー密度が期待する程上がらないという問題

がある。これは、キャパシタ電極材に適した従来の炭素材料がハードカーボン（難黒鉛系炭素）を出発原料とし、水蒸気や二酸化炭素等を用いた賦活反応により造られていたことが基本的な問題点であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、ソフトカーボン（易黒鉛系炭素）を原料としアルカリ金属化合物を助触媒とする熱処理により、電気二重層キャパシタに適した高いBET比表面積を有する活性炭素繊維からなる電極材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は：

- ① BET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を提供する。また、
- ② メソフェーズピッチ系不融化繊維或いは不融化後に 800°C 以下の温度で軽度炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維と重量比で0.5倍以上5倍以下のアルカリ金属化合物とを均一混合した後、 550°C 以上 900°C 以下の温度で加熱処理する、①記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法を提供する。また、
- ③ ①記載のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を電極に用いる電気二重層キャパシタを提供する。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) メソフェーズピッチ系活性炭素繊維の電気二重層キャパシタの特徴：

(i) 本発明の特定のBET比表面積を有するメソフェーズピッチ系活性炭素繊維からなる電極材料は、収率や導電性の観点から有利である。本発明の目的は、キャパシタの体積当たりの蓄電エネルギー量を増加させることにある。本発明に使用される電解液は有機溶媒系からなる電解液或いは水系の電解液のいずれも使用することが出来るが、特に有機溶媒系が電解液として適する。本発明において得られる電気二重層キャパシタは、低内部抵抗であって、且つ容量あたりの蓄電エネルギー量が大きいために、自動車のエンジン始動用や回生エネルギーの回収等の大電流放電が必要な用途に適している。

【0012】(i) 従来、電気二重層キャパシタの電極材は、ヤシ殻、石炭やフェノール樹脂等いわゆるハードカーボンを原料として製造される。その一般的な製造方法としては、プロパンや灯油等の燃焼排ガスを用いて製造される活性炭や活性炭素繊維が用いられている。すなわち、排ガス中に含まれる水蒸気や二酸化炭素と炭素との反応による脱炭素反応によって形成される細孔を利用している訳である。しかし、この方法によると、エネルギー容量を大きくするための高比表面積活性炭を得るために、極限の賦活が必要である。

【0013】例えば、放電容量の大きな電気二重層キャパシタを作るための電極材としては、BET方式による測定値で表すと、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭が必要であり、この場合、賦活収率が 20 wt\% 以下にも低下

するような厳しい賦活が必要である。このような賦活は、得られる活性炭の製造コストをアップさせるだけではなく、活性炭そのものの密度も低く電極材としての嵩密度を高く出来ない等の問題点も宿命的に有している。例えば、フェノール繊維を原料とし、プロパン等の燃焼ガス中で賦活を行うと、 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ もの高比表面積をもつフェノール系活性炭素繊維が得られ、商業的にも電気二重層キャパシタに用いられている。

【0014】しかし、このような高比表面積を得るためには、賦活収率が 15 wt\% 程度になるまで賦活処理を行う必要があり、コスト面ばかりではなく、電極密度を高くできないという欠点を持っている。このような活性炭素繊維は、水処理や有害ガスの吸着等には優れた特性を示し広く利用されているが、電気二重層キャパシタ用の電極材としては最適とは言い難い。

【0015】本発明者の測定によると、これを原料とした場合の有機溶媒系での放電容量は、 20 F/g 程度と後述する本発明の実施例に比べて低いものである。これは、BET式で示される比表面積がすべて電気二重層の形成に利用されていないことを示しているものと考えられる。即ち、電気二重層の形成には、用いる電解液に最適な細孔径があるものと推察され、これまでの水蒸気法により形成される細孔は最適で無かったものと思われる。本発明者は、以上のようなこれまでの電極材用活性炭の欠点を改善すべく、ソフトカーボンを原料とし、なかでも電極材とする時の成形性や導電性に富む繊維状の原料、すなわち、メソフェースピッチ系炭素繊維を原料とすることに着眼し、鋭意検討を重ねた結果本発明に到達した。

【0016】しかし、メソフェースピッチ系炭素繊維のようなソフトカーボンは、前記したようなこれまでの水蒸気賦活等の常法では細孔の形成を促せない。これは、ハードカーボンの場合、熱処理過程において酸素や水素等の脱離する元素が多く、そのために水蒸気や二酸化炭素による攻撃サイトが無数に存在し、細孔が発達すると考えられる。一方、前記ソフトカーボンの場合は、ハードカーボンの場合に比べ結晶性が高く、活性な攻撃サイトも少ないため、バルクな炭素材の表面のみで水性ガス化反応が起こり、賦活収率の減少の割には大きな比表面積の活性炭は得られない。

【0017】従来の賦活方法によって得られる比表面積は高々 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、電気二重層キャパシタに用いることは到底不可能であった。水蒸気以外の賦活方法としては、U.S.P. 3,817,874号明細書や4,082,694号明細書に開示されているようにアルカリ金属化合物を用いて熱処理する方法が開示されている。しかし、これまで開示されているものはいずれも石油系或いは石炭系のコークスをバルク状で且つ生のままのものにアルカリ金属化合物を加え賦活処理を行う方法であり、本発明によるソフトカーボン原料と

するものはこれまで報告されていない。特に、メソフェースピッチ系炭素繊維を電気二重層キャパシタ用電極材料に適用する試みは皆無である。

【0018】(i) メソフェース系活性炭素繊維の製造:

1) 原料ピッチ

本発明に用いるメソフェースピッチ系炭素繊維の原料ピッチは、石油、石炭等さまざまな原料から作れるが、ここに用いられるものは紡糸が可能ならば特に限定されるものではない。

【0019】2) 配向

メソフェースピッチ系炭素繊維においては、繊維内部における黒鉛層面の配向制御が重要であるが、この配向は紡糸時のピッチ粘度、紡糸速度、冷却速度、ノズル構造等の紡糸工程においてほぼ制御される。本発明による高性能なメソフェースピッチ系活性炭素繊維を得るために、繊維中の黒鉛層面の配向がいわゆるラジアル配向であることが好ましい。アルカリ金属化合物を用いた賦活においては、アルカリ金属蒸気が黒鉛層間を押し広げて進入することが重要であるが、よりスムーズに本反応を促進するためには、繊維表面からアルカリ金属が進入し易いラジアル構造が好適である。このような繊維内部の黒鉛層面の配向は、紡糸原料の断面の偏光顕微鏡によつても観察できるが、より好ましくは繊維を不融化し、さらに不活性ガス中で2000°C以上、好ましくは2300°C以上の温度で熱処理した後、繊維断面をSEM観察することにより明瞭に確認できる。

【0020】3) 紡糸

紡糸方法としては、従来の溶融紡糸、遠心紡糸、渦流紡糸等限定されるものではないが、紡糸装置の建設費や運転費等製造コスト面及び糸径のコントロールの自由度等品質面から、総合的にメルトブロー紡糸法が特に好ましい。このメルトブロー紡糸法は、特にマット、フェルト状の炭素繊維集合体を製造するのに適している。

【0021】4) 不融化

メソフェースピッチは、熱可塑性有機化合物であり、繊維形態を保持したまま熱(炭化)処理するためには、紡糸の後、不融化処理が必要である。この不融化は常法により液相、気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常には、空気、酸素、NO₂等の酸化性雰囲気中で行なう。例えば、空気中での不融化においては、平均昇温速度1~15°C/分、好ましくは3~12°C/分で、処理温度範囲が100~350°C、好ましくは150~300°C程度の温度域で行なわれる。上記不融化工程は、本発明において必須の工程である。不融化工程を経ない、即ち、紡糸したままのピッチ繊維を用いてアルカリ金属化合物と均一混合して熱処理すると、加熱工程においてピッチ繊維が再溶融するため紡糸工程において形成された黒鉛層面の配向を乱すばかりでなく、極端な場合は繊維形状をなくしてしまう。

【0022】5) 軽度炭化

上記のようにして得られた不融化繊維は、そのままで次の賦活処理工程に用いることが出来るが、最適には、事前に炭化処理、好ましくは軽度炭化処理を行うことが望ましい。この不融化繊維は低揮発分を多く含むため、賦活工程での賦活収率が低くなるだけでなく、賦活反応において揮発するタール状物が反応系内を汚染するため、これらの低揮発分を軽度炭化により予め除去することが望ましい。軽度炭化は窒素等の不活性ガス中で行われるが、処理温度範囲としては800°C以下、好ましくは350°C以上800°C以下、より好ましくは400°C以上700°C以下である。この処理温度の上限が800°Cを越えると賦活温度が遅くなり反応に長時間を要するため好ましくない。また、その下限温度は軽度炭化が円滑に行われるなら、特に制限されないが、炭化温度が低いと揮発成分が多くなり賦活収率が低くなるため350°C以上が好ましい。

【0023】6) ミルド化

このようにして得られた、不融化繊維或いは軽度炭化繊維は、マット、フェルト状のままでも賦活し電極材とすることが出来るが、賦活助材であるアルカリ金属との均一混合、及び電極材の嵩密度を向上させるために、賦活前に粉碎(ミルド化)することが好ましい。この場合、粒径としては、レーザー回折方式による平均粒径で表示すれば、5μm以上50μm以下が好ましく、更に好ましくは、10μm以上30μm以下である。平均粒径が50μmを越えると電極材の嵩密度が大きくなり、また、いたずらに粒径が小さいと、均一な賦活が困難となるので5μm以上とするのが良い。

【0024】ミルド化の方法としては、ピクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル等を用いることが有効である。ミルド化には、ヘンシェルミキサー、ボールミル、擂潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直径方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり好ましくない。また、ミルド化に長時間要し適切なミルド化方法とは言い難い。ミルド化を効率よく行うためには、例えばブレードを取付けたローターを高速で回転することにより、繊維を寸断する方法が適切である。繊維長は、ローターの回転数、ブレードの角度等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0025】7) 賦活方法

賦活に用いるアルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、過マンガン酸カリウム等が好適であるが、なかでも水酸化カリウムが最も好ましい。上記のように、不融化繊維又は更に軽度炭化した炭素繊維を賦活するには、該不融化繊維又は炭素繊維と、重量比で0.5倍~5倍、好ましくは1倍以上4倍以下、より好ましくは1.5倍~3倍のアルカリ金属化合物を均一に混合

した後、500°C以上900°C以下、好ましくは600°C以上800°C以下の温度で賦活処理することが必要である。

【0026】アリカリ金属化合物の比率が0.5倍未満では細孔形成の効率が悪く、一方、5倍を越えて添加しても得られる炭素材の比表面積は変化は少なく、非効率的である。また、賦活温度としては、500°C未満では反応が進み難く、900°Cを越えると金属カリウムの析出や装置の腐食の観点から好ましくない。また、賦活雰囲気は窒素等の不活性ガス中で行うことが必要である。

【0027】8) 賦活後、反応物を常温に冷却した後、水洗し未反応のアルカリ金属化合物を除去すると、BET比表面積で500m²/g以上、好ましくは800~2000m²/gの従来にない高い比表面積を有するメソフェーズピッチ系活性炭素繊維が得られる。本発明のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維のBET比表面積はキャパシタ用としては前述の通り大きいほど好ましく、500m²/g未満では充分な放電容量が得られず、またその上限は特に制限されないが、いたずらにBET比表面積を大きくしてもキャパシタ容量はそれに比例して大きくなる、一方賦活に時間がかかるばかりでなく、賦活収率が小さくなるため好ましくなく、通常2000m²/g以下である。ここで言う比表面積とは、BET法により測定し、測定精度を考慮して十の位を四捨五入して百の桁から表示したものを指す。

【0028】(C) 活性炭電極の製造：

1) 本発明において活性炭電極を作製する方法は特に限定されない。従来知られている活性炭電極の製造手法をそのまま使用することが出来る。すなわち、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ沸化ビニリデン(PVDF)等のバインダーを添加して、加圧ロール成型してシート化あるいは板状にし電極材とすることが可能である。この時、導電材料として黒鉛粉やアセチレンブラック等を添加することも有効である。また、マット、フェルト状のものに集電性を向上させるためにアルミニウム等の導電材を蒸着し電極とすることも可能である。さらに、ペーパー化した後電極とすることも可能である。このようにして作製された電極は、所望の大きさ、形状に切断しセパレーターを両極の間に介在させ、容器に挿入後電解液を注入し、封口板、ガスケットを用いて封口をかじめて単極セルとすることが出来る。

【0029】2) 本発明に使用する電解液としては、有機溶媒系、或いは水系のいずれのものも使用することが出来るが、特に有機溶媒系が好ましい。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、アーブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることが出来る。これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶

媒として用いることも出来る。また、これらの溶媒は水との親和性が高く水の溶解性の高いものであり、一般的には水と任意の割合で混合して用いることが出来る。

【0030】さらに、これらの溶媒中で使用される電解質としては、金属の陽イオン、4級アンモニウムカチオン、カルボニウムカチオン等の陽イオンと陰イオンの塩を挙げることが出来る。ここで用いられる陰イオンとしては、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等が挙げられる。具体的な電解液としては LiClO_4 、 $\text{BuN}\cdot\text{ClO}_4$ 、 NaBF_4 等が挙げられる。有機非水系極性溶媒の場合の電解質の濃度は0.5M/L~3M/Lにするのが良い。特に好ましくは1M/L~2M/Lの範囲である。

【0031】本発明に使用する水系電解液とは溶媒として水を使用したもので、例えば NaCl 、 NaOH 、 KOH 、 HCl 、 H_2SO_4 等の水溶液を挙げができるが、特に入手の容易性とキャパシタの容量の面から硫酸水溶液の使用が望ましい。

(D) 電気二重層キャパシタの構造

本発明の電気二重層キャパシタの代表的構造を図2に示す。

【0032】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

<放電容量の測定>電気二重層キャパシタの放電容量は、定電流放電法から求めた。すなわち、定電流で放電させ、その時の放電曲線をほぼ直線と見なし、キャパシタ電圧の時間的変化率より直流静電容量を算出した。また、活性炭素繊維単位重量当たりの放電容量(F/g)は、正・負両極の活性炭素繊維の合計重量から求めた。

【0033】(実施例1) 石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点285°Cの光学的異方性ピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一列に1,000個有する口金を用いてメロトブロー紡糸しピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空气中で平均昇温速度4°C/分で不融化解処理を行った後、窒素ガス中で650°Cで軽度炭化処理を行った後、クロスフロータイプの粉碎機で平均粒径25μmになるようミルド化を行った。

【0034】このメソフェーズピッチ系軽度炭化ミルドに重量比で2倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し700°Cで7時間賦活処理を行った。常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗した。得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の収率は75wt%、BET比表面積1450m²/gであり、その表面状態は図1に示すものであった。上記の手法で得られた活性炭素繊維にアセチレンブラックを10wt%導電助剤として添加し、バインダー

としてPTFEを7wt%添加し圧延成型した後、ニッケルメッシュ上に圧着し電極とした。図2に示すように正・負極の電極間にセパレータとして沪紙を用い、電解液に電解質として1Mの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを用い電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った。得られた放電容量は、39F/gと優れたものであった。なお、650°Cの軽度炭化系を2500°Cで黒鉛化処理後、SEM観察したところ繊維はラジアル構造を呈していた。

【0035】(実施例2) 軽度炭化温度を800°Cとした以外は、実施例1と同様にして炭化ミルドを得た。この前駆体メソフェーズピッチ系炭化ミルドに水酸化カリウムを0.5倍量添加し、900°Cで1時間賦活処理を行った。得られた活性炭素繊維の収率は72wt%で比表面積は1600m²/gであった。これを電極材料として、実施例1と同様にして放電容量を求めたところ、35F/gの値が得られた。

【0036】(実施例3) 実施例1において製造したと同様にして、炭化温度500°Cのメソフェーズピッチ系炭素繊維フェルトを得た。これに水酸化カリウムを5倍量フェルト内部まで均一になるよう添加した後、550°Cで12時間熱処理を行った。得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維フェルトは比表面積1020m²/gと低いものであったが、ニッケルメッシュに挟み、実施例1と同様にして放電容量を求めたところ、29F/gと優れたものであった。

【0037】(実施例4) 工業用ナフタレン1モルに対し、0.5モルのフッ化水素及び0.2モルのフッ化硼素をオートクレーブに仕込み、280°Cで3時間反応しメトラー軟化点270°Cの100%メソフェーズピッチを得た。この石炭系メソフェーズピッチを原料とし実施例1と同様にして、紡糸、不融化系後、3倍重量の炭酸カリウムを加え、750°Cで4時間賦活処理を行った。得られた活性炭素繊維の比表面積は1230m²/gであり、電気二重層容量は、31F/gであった。

【0038】(比較例1) 実施例1と同様にして、650°Cで軽度炭化処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維マットを水蒸気中800~950°Cの温度範囲で処理時間を10~50分間の範囲で賦活処理を行い数種の賦活処理繊維を得た。得られた賦活処理品の比表面積をBET法によりそれぞれ測定したが、50~150m²/gの範囲であり、また実施例1と同様にして、それぞれ測定したキャパシタ容量も1~5F/gの範囲と低いものであった。

【0039】(比較例2) 実施例1と同様にして、炭化温度850°Cのメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを得た。炭素繊維に対して重量比で3倍の水酸化カリウムを均一混合し800°Cで5時間賦活処理を行った。得ら

れたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維のBET比表面積は400m²/gであり、これを用いて測定した放電容量は12F/gと実施例に比べて低いものであった。

【0040】(比較例3) 実施例1に用いた650°Cで軽度炭化処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドに重量比で0.4倍の水酸化カリウムを均一に加え、850°Cで4時間賦活処理を行った。得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維のBET比表面積は420m²/gであり、これを用いて測定した放電容量は14F/gと実施例に比べて低いものであった。

【0041】(比較例4) 比較例2と同様にして650°Cで軽度炭化処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドに重量比で2倍の水酸化カリウムを均一に加え、530°Cで8時間賦活処理を行った。得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維のBET比表面積は480m²/gであり、これを用いて測定した放電容量は18F/gと実施例に比べて低いものであった。

【0042】(比較例5) 実施例1と同様にして得られた、不融化処理前のピッチ繊維原糸に3倍量の水酸化カリウムを加え、730°Cで4時間熱処理を行ったところ、繊維形状を無くしていた。それらの実験の結果を下記の表1に示す。

【0043】

【表1】

	放電容量(F/g)
実施例1	39
実施例2	35
実施例3	29
実施例4	31
比較例1	1~5
比較例2	12
比較例3	14
比較例4	18

【0044】

【発明の効果】本発明によるメソフェーズピッチ系活性炭素繊維は、有機溶媒系の電気二重層キャパシタに好適であり、これを用いた電気二重層キャパシタは、既存のものと比較し、高放電容量を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明による電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。

【図1】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【図2】

